

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001291518
 PUBLICATION DATE : 19-10-01

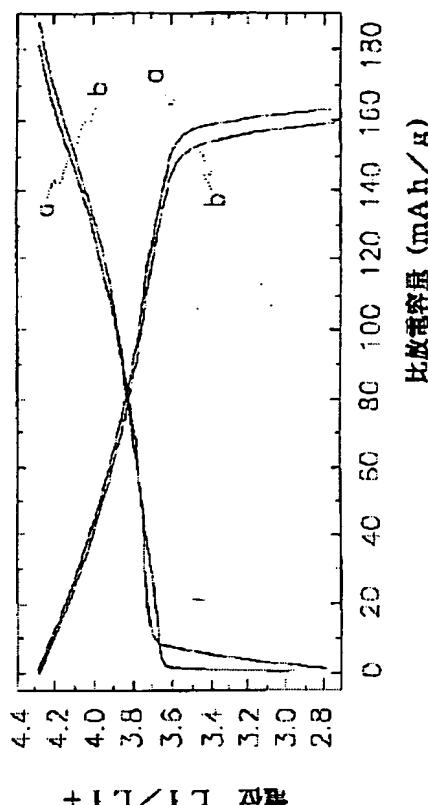
APPLICATION DATE : 08-03-01
 APPLICATION NUMBER : 2001064873

APPLICANT : SAMSUNG SDI CO LTD;

INVENTOR : KIM GEUN-BAE;

INT.CL. : H01M 4/58 C01G 53/00 H01M 4/02
 H01M 4/04 H01M 4/62 H01M 10/40

TITLE : POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR
 LITHIUM SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive active material for a lithium secondary battery which is superior in electrochemical properties, and provide its manufacturing method.

SOLUTION: The positive active material for the lithium secondary battery is configured so that it contains a compound selected from the following formulae 1 to 4, on whose surface a layer of metal oxide or compound metal oxide is formed. That is, the chemical formula 1 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{F}_2$, the chemical formula 2 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}_2$, the chemical formula 3 is $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{-aF}_a$ and the chemical formula 4 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_1\text{-aS}_a$. In the formula, M is one or more element selected from the among group of Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No and Lr, and $0.95 \leq x \leq 1.10$, $0 \leq y \leq 0.99$, $0 \leq z \leq 0.5$, and $0 \leq a \leq 0.5$.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-291518

(P2001-291518A)

(13)公開日 平成13年10月19日 (2001.10.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	
C 01 G 53/00		C 01 G 53/00	A
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	C
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

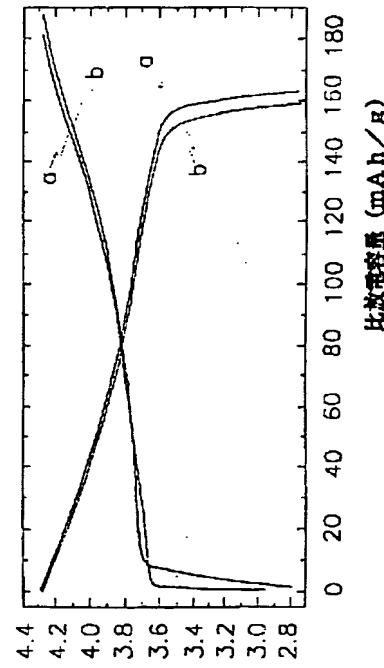
(21)出願番号	特願2001-64873(P2001-64873)	(71)出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞 575番地
(22)出願日	平成13年3月8日 (2001.3.8)	(72)発明者	權 銳 賢 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31)優先権主張番号	2000-12504	(72)発明者	鄭 賢 淑 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(32)優先日	平成12年3月13日 (2000.3.13)	(72)発明者	朴 容 繩 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(33)優先権主張国	韓国 (KR)	(72)発明者	金 根 培 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31)優先権主張番号	2001-4898	(74)代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外1名)
(32)優先日	平成13年2月1日 (2001.2.1)		
(33)優先権主張国	韓国 (KR)		

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57)【要約】

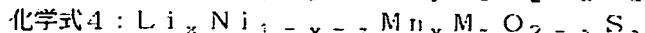
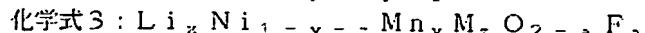
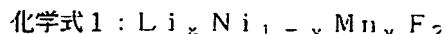
【課題】 電気化学的特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極活物質を、表面に金属酸化物または複合金属酸化物層が形成された下記化学式1乃至4から選択される化合物を含むよう構成した。すなわち、化学式1は $Li_xNi_{1-y}Mn_yF_2$ であり、化学式2は $Li_xNi_{1-y}Mn_yS_2$ であり、化学式3は $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM_zO_{2-a}F_a$ であり、化学式4は $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yM_zO_{2-a}S_a$ である。前記式で、MはCo、Mg、Fe、Sr、Ti、B、Si、Ga、Al、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.99$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式1乃至4からなる群より選択される一つ以上の化合物の表面に形成された金属酸化物



前記式で、MはCo、Mg、Fe、Sr、Ti、B、Si、Ga、Al、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.99$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ である。

【請求項2】 前記金属酸化物は、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti及びVからなる群より選択される金属の酸化物である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記酸化物層の厚さは1～50nmである請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 前記の化学式1乃至4からなる群より選択される化合物の粉末を製造する段階；前記粉末を金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液でコーティングする段階；及び前記金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液がコーティングされた粉末を熱処理する段階；を含む金属酸化物または複合金属酸化物がコーティングされた前記の化学式1～4より選択されるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】 前記化学式1乃至4からなる群より選択される化合物は、

ニッケル塩とマンガン塩とを共沈方法で沈殿させてニッケルマンガン塩を製造する段階；前記ニッケルマンガン塩とリチウム塩とを混合する段階；及び前記混合物を1次熱処理する段階を含む方法で製造されるものである請求項4に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 前記ニッケルマンガン塩製造段階でフッ素塩または硫黄塩をさらに添加することを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記混合段階で金属塩をさらに添加することを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記1次熱処理段階は、200乃至900°Cで1乃至20時間実施することを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記1次熱処理段階の雰囲気は酸化雰囲気であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二

または複合金属酸化物層を含むリチウム二次電池用正極活物質。

次

電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に係わり、より詳しくは、電気化学的特性に優れたりチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、負極としてカーボン(carbon)またはグラファイト(graphite)などの炭素材料を使用し、正極としてはカルコゲニド(chalcogenide)化合物を使用する。リチウム二次電池は、リチウムイオンのインターライション(intercalation)及びディインターライションによる酸化還元反応によって電気的エネルギーを生成する。

【0003】正極として用いられるカルコゲニド化合物の代表的な例には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ などがある。このうち LiCoO_2 は良好な電気伝導度を有しており、約3.7V程度の高い電池電圧を有し、寿命特性、安定性特性も優れており、放電容量もまた160mAh/gであって優れているため、現在SONY社などで商業化されて市販されている代表的な正極物質である。しかしながら、 LiCoO_2 の価格が高く LiCoO_2 の価格が電池内の構成要素(component)の約30%以上を占めるため、価格競争力が落ちるという問題点がある。

【0004】 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 などのMn-系電極物質は、合成もやさしく値段も比較的安く、環境に対する汚染も少なくて電池電圧も3.9V以上で LiCoO_2 より優れているので魅力のある物質ではあるが、容量が LiCoO_2 より約20%以上小さい120mAh/g程度であるため、相対的に高容量、薄片電池を製造するのに問題になっている。また、 LiNiO_2 は前記した正極活物質のうち値段が安く最も高い放電容量の電池特性を現しているが、合成が難しいという短所を抱えている。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 粉末の場合は、放電容量は LiCoO_2 に比べて相対的に大きい値(200mAh/g)を示しているが放電電位が劣っており、サイクル進行による寿命特性が LiCoO_2 を使用した電池に比べて相対的に悪く、安全性の確保も完全ではないため、商業化に障害になっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の問題点を解決するためのものであり、本発明の目的は、電気化学的特性が優れているとともに値段の安いリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

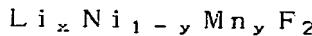
【0006】本発明の他の目的は、熱的安定性に優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

【0007】本発明のまた他の目的は、前記正極活物質の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は下記の化学式1乃至4からなる群より選択される一つ以上の化合物、及び前記化合物の表面に形成された金属酸化物または複合金属酸化物層を含むリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

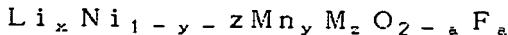
【化学式1】



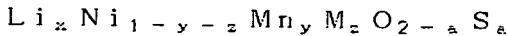
【化学式2】



【化学式3】



【化学式4】



前記式で、MはCo、Mg、Fe、Sr、Ti、B、Si、Ga、Al、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.99$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ である。

【0009】本発明はまた、前記化学式1乃至4からなる群より選択される化合物の粉末を製造する段階；前記粉末を金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液でコーティングする段階；及び前記金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液がコーティングされた粉末を熱処理する段階；を含む金属酸化物または複合金属酸化物がコーティングされた前記の化学式1～4より選択されるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。前記化学式1乃至4からなる群より選択される化合物の粉末は、ニッケル塩とマンガン塩とを共沈方法(coprecipitation)で沈殿させてニッケルマンガン塩を製造し、前記ニッケルマンガン塩とリチウム塩とを混合した後に熱処理する段階で製造される。前記沈殿段階でフッ素塩または硫酸塩をさらに添加することもでき、前記混合段階で金属塩をさらに添加することもできる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、電気化学的特性は優れている反面価格の高いLiCoO₂を代替するために、価格がCoに比べて比較的安いNi、Mnを使用し、高い放電容量の電池特性を示しながら値段の安いLiNi₁O₂の長所と電池電圧に優れたLiMnO₄の長所とを適切に組み合わせたLiNiMnO₂系の活物質である。また、本発明の正極活物質は、LiNiMnO₂系の活物質の放電特性を向上させるために表面に金属酸化物または複合金属酸化物層を形成させた活物質である。このように、本発明の正極活物質は、LiCoO₂と電気化学的特性は同一でありながらも非常に安いのでLiCoO₂を代替することができる。また、本発明の正極活物質を電池に適用する場合、非常に経済的に電気化学的特性（特に寿命、高率特性、放電電位、電力量及び熱的安定性）が優れたりチウム二次電池を提供することができる。

【0012】このような特性を有する本発明の正極活物質は、下記の化学式1乃至4で示すことができる。

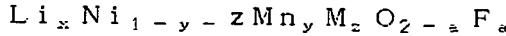
【化学式1】



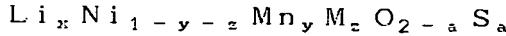
【化学式2】



【化学式3】



【化学式4】



前記式で、MはCo、Mg、Fe、Sr、Ti、B、Si、Ga、Al、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No及びLrからなる群より選択される一つ以上の元素であり、 $0.95 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.99$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq a \leq 0.5$ である。

【0013】前記金属酸化物は、Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B及びAsからなる群より選択される金属の酸化物であり、複合金属酸化物はこの金属酸化物と正極活物質に含まれている金属が反応して形成された複合金属酸化物である。

【0014】前記金属酸化物または複合金属酸化物の厚さは1乃至100nm、好ましくは1乃至50nmであり、酸化物層の厚さが1nm未満である場合には活物質を酸化物でコーティングする効果が現れず、100nmを超過する場合には酸化物層があまり厚くてリチウムイオンの移動を妨害する恐れがあるので好ましくない。

【0015】前記構成の正極活物質は次のような方法で製造され得る。

【0016】前記化学式1乃至4からなる群より選択さ

れる化合物粉末を製造する。

【0017】化学式1乃至4からなる群より選択される化合物粉末を製造する方法は、まずニッケル塩とマンガン塩とを共沈方法で沈殿させてニッケルマンガン塩を製造する。前記ニッケル塩としては水酸化ニッケル、硝酸ニッケルまたはニッケルアセテートを使用することができ、前記マンガン塩としてはマンガンアセテートまたは二酸化マンガンを使用することができる。前記ニッケル塩及びマンガン塩がこれに限られるわけではない。また、フッ素塩または硫黄塩を共に沈殿させることもできる。このフッ素塩としてはふっ化マンガン、ふっ化リチウムなどが用いることができ、前記硫黄塩としては硫化マンガン、硫化リチウムなどを使用することができる。前記フッ素塩及び硫黄塩もこれに限られるわけではない。

【0018】得られたニッケルマンガン塩とリチウム塩とを混合する。このリチウム塩としては硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウムなどを使用し得るが、これに限られるわけではない。この工程で金属塩をさらに添加することもできる。前記金属としてはCo、Mg、Fe、Sr、Ti、B、Si、Ga、Al、Sc、Y、ランタニド(lanthanide)、アクチノイド(actinoids)を使用することができ、前記ランタニドはLaCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLuのランタニドに含まれる全ての元素を使用することができ、前記アクチノイドはAc、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Rm、Md、NoまたはLrのアクチノイドに含まれる全ての元素を使用することができる。前記金属塩の例は前記金属の酸化物、硝酸塩、酢酸塩または水酸化物(hydroxide)が挙げられる。この混合工程は乾式で実施することもでき、混合媒質として有機溶媒を使用して湿式で実施することもできる。有機溶媒としてはエタノールなどのアルコールまたはアセトンを使用することができる。

【0019】製造された混合物を乾燥空気ブローイング(blowing)条件で1次熱処理すると、前記化学式1乃至4からなる群より選択される化合物の粉末が製造される。前記1次熱処理工程は、200乃至900°Cで1乃至20時間酸化雰囲気下で実施する。1次熱処理工程を200°Cより低い温度で実施する場合には使用する化合物間の反応が十分にならず、900°Cより高い温度で実施する場合には決定構造内のLiの蒸発によって不安定な構造が形成されるという問題点がある。また、1次熱処理工程を1時間未満の時間実施する場合には結晶化しないという問題点があり、20時間を超過して実施する場合には結晶化が過度になったりまたは決定構造内のLiの蒸発によって不安定な構造が形成されるという問題点がある。

【0020】次に、製造された粉末を金属アルコキシド

溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液でコーティングする。前記コーティング方法としてはスパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、沈積法(impregnation)であるディップコーティング(dip coating)法などの一般的なコーティング方法を使用することができるが、最も簡便なコーティング法である単純に粉末をコーティング溶液に浸してから取り出すディップコーティング法が一般に用いられる。

【0021】前記金属としてはMg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、BまたはAsを使用することができ、Alを使用するのが好ましい。前記金属アルコキシド溶液はアルコールとこのアルコールに対して0.1~20重量%、好ましくは0.1乃至10重量%に該当する量の金属を混合した後、これを還流させて製造する。前記アルコールとしてはメタノール、エタノールまたはイソプロパノールを使用することができる。前記金属塩有機溶液は有機溶媒とこの有機溶媒に対して0.1乃至20重量%、好ましくは0.1乃至10重量%に該当する量の金属塩を混合して製造される。有用な有機溶媒には、ヘキサン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、エテール、塩化メチレンまたはアセトンが挙げられる。

【0022】前記金属アルコキシド溶液のうち、Siアルコキシド溶液の代表的な例にはAldrich社で市販しているテトラオルトシリケート(tetraorthosilicate)溶液があり、シリケートをエタノールに溶解して製造したテトラエチルオルトシリケート(tetrathyloorthosilicate)を使用することもできる。前記金属水溶液の代表的な例としては、バナジウムオキサイド、アンモニウムバナジウム酸塩水溶液などがある。

【0023】前記金属の濃度が0.1重量%より低ければ金属アルコキシド、金属塩有機溶液または金属塩水溶液で前記化学式1~4の化合物からなる群より選択される化合物をコーティングする効果が現れず、前記金属の濃度が20重量%を超過すればコーティング層の厚さが厚くなりすぎるので好ましくない。

【0024】前記金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液がコーティングされた粉末を空气中で乾燥した後、2次熱処理する。前記2次熱処理工程は、乾燥空気をブローイング(blowing)しながら100乃至800°Cで5乃至20時間実施する。前記2次熱処理工程を100°C未満の温度で実施する場合には表面に新しい金属酸化物層が形成されないという問題点があり、800°Cを超過する温度で実施する場合には過度な反応によって金属塩が結晶構造内にドーピングされるという問題点がある。また、前記2次熱処理工程を前述の範囲を超える時間実施する場合にも温度条件による問題点が発生する。

【0025】前記の熱処理工程により、前記金属アルコキシド溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液は金属酸化物または複合金属酸化物に転換され、表面に金属酸化物層または複合金属酸化物層が形成された前記化学式1乃至4からなる群より選択される正極活物質が形成される。前記化合物の表面に形成された金属酸化物は金属アルコキシド溶液、金属有機溶液、金属塩有機溶液または金属塩水溶液から由来する金属の酸化物であることができ、前記複合金属酸化物は、コバルト、ニッケル、ニッケルマンガン系またはマンガン塩及び金属アルコキシド溶液、金属有機溶液または金属水溶液から由来した複合金属酸化物であり得る。例えば、 LiCoO_2 をアルミニウムアルコキシドゾールでコーティングし前記アルコキシドでコーティングされた LiCoO_2 を熱処理して、コバルトとアルミニウムの複合金属酸化物($\text{Co}-\text{Al}-\text{O}$)及び/またはアルミニウム酸化物(Al_2O_3)でコーティングされた正極活物質が製造される。前記熱処理工程は乾燥空気または酸素の雰囲気下で実施するのが、均一な結晶質活物質を製造することができる所以好ましい。

【0026】前述の方法で製造された本発明の正極活物質は球形の形状を有する粉末であり、 LiCoO_2 と同等以上の放電容量を示す。また、 LiCoO_2 は高価の Co_3O_4 を出発物質として使用するため製造価格が高くなるが(LiCoO_2 製造価格の中で Co_3O_4 の価格比重が70%以上)、本発明の正極活物質はその値段が安いニッケル塩、マンガン塩を使用することにより製造価格を顕著に低くすることができる。また、本発明の正極活物質はその表面に金属酸化物または複合金属酸化物層が形成されていて、ニッケルマンガン系正極活物質を電池に使用する場合に発生する放電末期の電圧低下を防止することができる。従って、本発明の正極活物質は容量と価格の面で LiCoO_2 を代替することができる。

【0027】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例であり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0028】(実施例1)共沈方法によって水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを9:1のモル比で沈殿させて NiMnO(OH) を製造した。 NiMnO(OH) に LiOH を添加して乳鉢で混合した。

【0029】得られた混合物の前駆体を乾燥空気ブローリング条件で700°C、20時間の間1次熱処理してし $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 組成の正極活物質用粉末を合成した。合成した粉末に対してSEMで粒子の大きさと形状、そしてXRDで構造を確認した。この粉末を5重量%濃度のA1-イソプロポキシド溶液に沈濾させた後約10分間攪拌して、粉末表面に均一にA1-イソプロポキシド溶液が塗布されるようにした。A1-イソプロ

ポキシド溶液が表面に塗布された粉末を空気中で約2時間程度乾燥させた。

【0030】A1-イソプロポキシド溶液が表面に塗布された $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を乾燥空気ブローリング条件、300°Cで10時間の間2次熱処理して、表面に Al_2O_3 層が形成された $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末を合成した。

【0031】製造された正極活物質/導電剤にスーパー-ビー/結合剤にフッ化ビニリデン樹脂=94/3/3の重量比率で極板を製造した後、2016タイプのコイン電池を製作して電気化学的特性を評価した。対極としてはリチウム金属を使用しており、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート(1/1体積比)の1M LiPF_6 の電解液とポリエチレン材質のセバレータとを使用してコイン電池を構成した。

【0032】(実施例2)水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを7:3のモル比で混合し、10重量%のA1-イソプロポキシド溶液を使用し、1次熱処理を750°Cで12時間実施し、2次熱処理を500°Cで10時間実施したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0033】(実施例3)水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを7:3のモル比で混合し、10重量%のA1-イソプロポキシド溶液を使用し、1次熱処理を700°Cで12時間実施し、2次熱処理を500°Cで10時間実施したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0034】(実施例4)水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを5:5モル比で使用し、1.0重量%濃度のA1-イソプロポキシド溶液を使用し、1次熱処理を650°Cで12時間実施し、2次熱処理を700°Cで10時間実施したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0035】(実施例5)水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを1:9モル比で使用し、1.0重量%濃度のA1-イソプロポキシド溶液を使用し、1次熱処理を750°Cで20時間実施したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0036】(実施例6)水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを5:5モル比で使用し、5.0重量%濃度のテトラエチルオルトリシリケート溶液を使用し、1次熱処理を650°Cで12時間実施し、2次熱処理を700°Cで10時間実施したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0037】(実施例7)水酸化ニッケルと水酸化マンガンとを7:3モル比で使用し、5.0重量%のMgメトキシド溶液を使用し、1次熱処理を750°Cで12時間実施し、2次熱処理を750°Cで10時間実施したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0038】(比較例1)A1-イソプロポキシド溶液を使用しないことを除いては前記実施例2と同一に実施した。

【0039】前記実施例2の方法で製造された活物質のSEM写真を図1aに示し、図1aに示したSEM写真を10倍拡大して図1bに示した。図1a及び図1bに示したように実施例2の方法で製造された活物質はその形状が殆ど球形であり、均一な形状を持っている。このように製造された活物質の形状が殆ど球形であるため極板に充填密度を増加させ得るので、高容量の電池を製造することができる。

【0040】また、金属酸化物層が充放電特性に与える影響を調べるために実施例2の電池と比較例1の電池の初期充放電特性を評価した。初期充放電特性は4.3V-2.75Vの充放電電位で0.1Cの充放電を実施して評価して、その結果を図2に示した。図2で分かるように放電電位と放電容量は、表面に金属酸化物層が形成された実施例2の電池(a)が金属酸化物層が形成されていない比較例1の電池(b)より優れていることが分かる。これは表面に形成された金属酸化物層により活物質表面形状が変化するに従って放電電位を増加させ、比放電容量が減少するのを防止し得ると思われる。このように、放電電位と放電容量とが増加するによって図2に示したグラフの全体面積(電力量)において、実施例2の電池が比較例1の電池より増加するので、実施例2の電池を比較例1の電池より長く使用し得ることが分かる。

【0041】金属酸化物層が第1放電電位減少に与える効果をさらに明確に調べるために、図2に示した全体比放電容量を100%に換算した場合の比放電容量を図3に示した。図3に示したように、97%容量時の金属酸化物層が形成された実施例2の電池(a)の放電電位が、金属酸化物層が形成されていない比較例1の電池(b)より約0.1V(約3%)程度優れていることが分かる。

【0042】また、実施例2の電池と比較例1の電池との充放電サイクル寿命特性を評価して、その結果を図4に示した。図4に示したように、充放電サイクル寿命特性において、表面に金属酸化物層が形成された実施例2の電池(a)が金属酸化物層が形成されていない比較例1の電池(b)より多少優れていることが分かる。

【0043】本発明で製造された活物質の構造的特性を調べるために、実施例3の正極活物質のXRDを測定してその結果を図5に示した。

【0044】また、金属酸化物層が正極活物質の熱的安定性に与える影響を調べるために、実施例2の電池と比較例1の電池及びHonjo社で市販しているLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂活物質を用いた電池を4.3Vに充電した後にDSC(differential scanning calorimetry)を測定して、その結果を図6に各々(a)、(b)及び(c)で示した。図6に示したように、金属酸化物層が形成された実施例2の電池(a)は発熱ピークが小さく現れる反面、金属酸化物層が形成されていない比較例1

の電池(b)とHonjo社で市販しているLiNi_{0.9}Co_{0.1}Sr_{0.002}O₂(c)は発熱ピークが大きく現れることが分かる。このような発熱ピークは、充電状態の正極活物質が不安定なLi_{1-x}NiMnO₄構造を有することにより高い温度で金属と結合されていた酸素(Mn-O)が分解され、このように分解された酸素と電解液とが反応する時に発生する熱により現れるものである。このような発熱ピークの面積が小さいほど活物質と電解液との反応性が小さいことを意味し、安定していることを意味する。従って、実施例2の活物質は発熱ピークが小さく現れたので、非常に安定した活物質であることが分かる。

【0045】それと同時に、金属酸化物層が正極活物質の高率(1C)充放電特性に与える影響を調べるために、実施例2の電池と比較例1の電池との第1充放電特性及び50サイクル後の充放電特性を測定してその結果を各々図7及び図8に示した。図7及び図8において、aは実施例2を、bは比較例1を示す。図7及び図8に示したように、金属酸化物層が形成された実施例2の電池が金属酸化物層が形成されていない比較例1の電池より初めの時だけではなくて50サイクル後にも充放電電位が高いことが分かる。

【0046】

【発明の効果】前述のように、本発明の正極活物質はさらに経済的に製造することができ、電気化学的特性が非常に優れた化合物として電池特性は優れているが値段の高いLiCoO₂を代替することができる。また、本発明の正極活物質を使用する場合、電力量(Wh)の向上と寿命特性の向上、安定性などが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1aは、本発明の正極活物質のSEM写真であり、図1bは、図1aのSEM写真を10倍拡大したSEM写真である。

【図2】本発明の実施例による正極活物質及び比較例の正極活物質の第一低率充放電特性結果を示したグラフである。

【図3】本発明の実施例による正極活物質と比較例の正極活物質との第一放電電位を各々示したグラフである。

【図4】本発明の実施例による正極活物質と比較例の正極活物質との充放電寿命特性を示したグラフである。

【図5】本発明の正極活物質のXRD(X-Ray diffraction)結果を示したグラフである。

【図6】本発明の実施例による正極活物質と比較例の正極活物質とのDSC(differential scanning calorimetry)結果を示したグラフである。

【図7】本発明の実施例による正極活物質と比較例の正極活物質との第1高率充放電特性を示したグラフである。

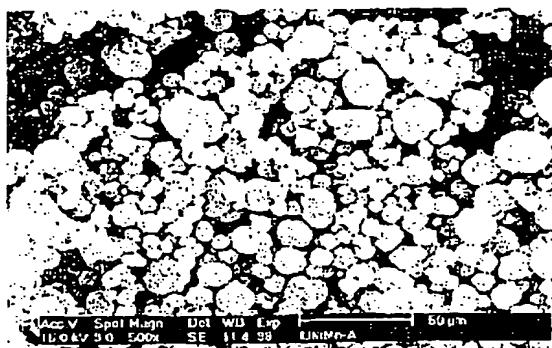
【図8】本発明の実施例による正極活物質と比較例の正

極活性物質との50サイクル後の充放電特性を示したグラ

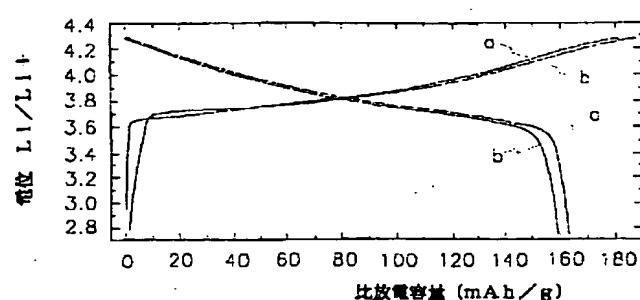
フである。

【図1】

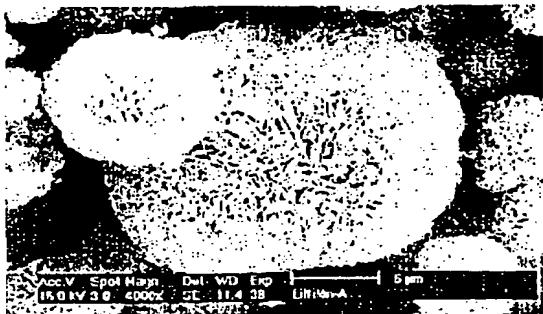
(a)



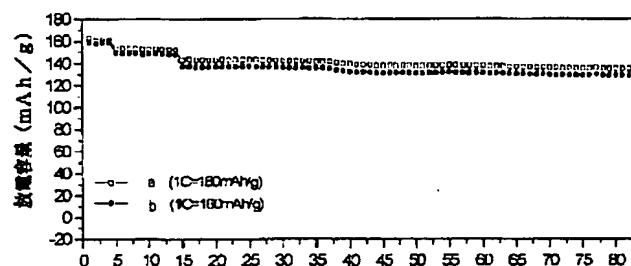
【図2】



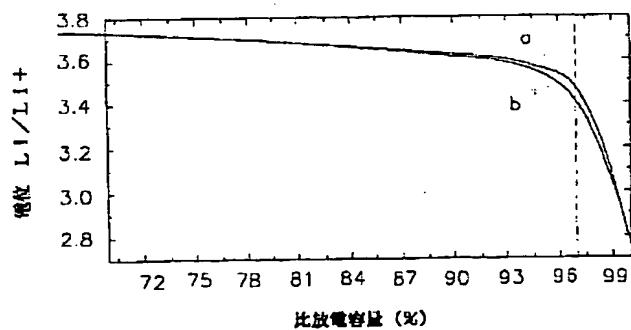
(b)



【図4】

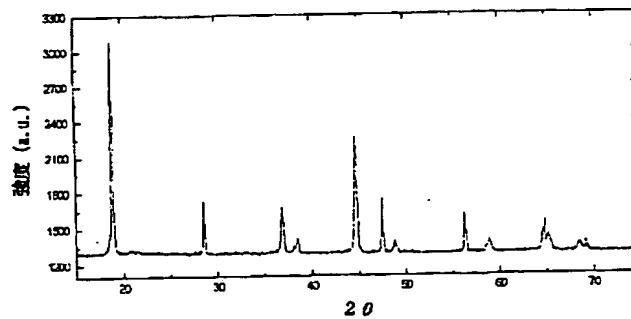


【図3】

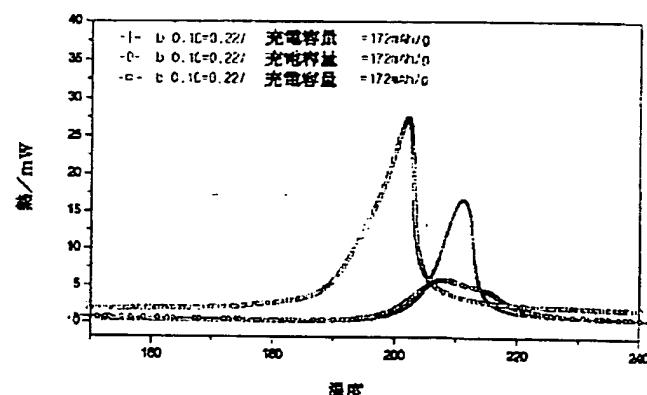


サイクル数

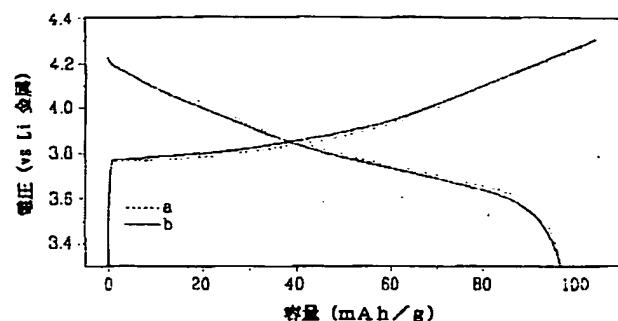
【図5】



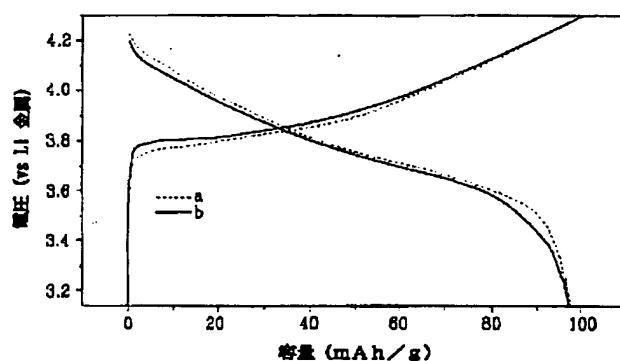
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

マーク(参考)

Z